УДК 550.4.43:666

ПРИРОДА НЕЙТРАЛЬНЫХ АЗОТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛИПИДАХ СОВРЕМЕННОГО ОСАДКА КОНТИНЕНТАЛЬНОГО ТИПА

Е.Б. Голушкова* , Т.А. Сагаченко**, В.Н. Буркова**

*Томский политехнический университет, Тел.: (382-2)-56-34-74
**Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

Приводятся данные о составе азотистых соединений липидов современного осадка континентального типа на примере оз. Утичье-3 (Хакасия, Восточная Сибирь). Установлено, что они представлены алифатическими амидами и тетрапиррольными пигментами.

Введение

Исследования нефтей из различных нефтеносных провинций показали, что в составе азотистых соединений преобладают нейтральные вещества. Представлены они, главным образом, производными карбазола и бензокарбазола [1], циклическими ароматическими амидами и их гидрированными аналогами [2]. К нейтральным азотистым соединениям нефтей относят также порфирины, концентрация которых очень мала.

В большинстве работ приводятся доводы в пользу того, что азотистые компоненты нефти первичны, а не приобретены ею в ходе миграции и аккумуляции. Очевидным источником нефтяных компонентов в настоящее время считают лишь тетрапиррольные пигменты. Они участвуют в образовании геопорфиринов [1]. Генезис большей части нейтральных азотсодержащих веществ является одним из сложнейших вопросов современной теории происхождения нефти. Его решение в значительной степени зависит от объема и глубины информации о составе азотистых соединений в органическом веществе современных осадков и направлениях их трансформации в нефтяные компоненты.

Основная роль в процессе нефтеобразования принадлежит липидам органического вещества (ОВ). Фоссилизируемые липиды представляют собой исходный материал, полимеризация которого в последующем приводит к образованию керогена. Деструкция керогена в зоне катагенеза приводит к генерации нефтяных соединений. Основную диагенетическую информацию о процессах преобразрвания исходного ОВ несут свободные липиды [3].

Данная работа посвящена исследованию нейтральных азоторганических соединений свободных липидов современных озерных отложений.

Объекты и методы исследования

Исследования выполнены на современном осадке озера Утичье-3 (Западная Сибирь, Хакасия). Осадок был отобран по глубине иловой колонки в интервале 20...40 см. Минерализация воды в озере составляет 7,9 г/л. К основным поставщикам ОВ в озере относят зеленые водоросли (Cladophora), зоопланктон (Gammarus lacustris) и ОВ терригенного происхождения. По условиям осадконакопления озеро рассматривается нами как типичный представитель континентальных бассейнов восстановительных фаций. Интерес к исследованию осадочных отложений этого типа обусловлен тем, что в последнее время они достаточно широко и обоснованно рассматриваются в качестве потенциально нефтематеринских пород [4].

Свободные липиды получали путем перколяции через высушенный осадок хлороформ-метанольной смеси (соотношение компонентов 1:1 по объему). Для разделения липидов на полярную и неполярную составляющие использовали жидкостно-адсорбционную хроматографию на силикагеле. Концентрат нейтральных соединений азота получали после обработки полярных липидов 0,1 N водным раствором HCl. Для фракционирования соединений концентрата использовали 0,1 N водный раствор NaOH. В результате получен щелочной экстракт и неэкстрагируемый остаток.

Содержание общего азота ($N_{общ}$) осуществляли сожжением в реакторе Покровского с последующим хроматографическим определением продуктов сгорания [5]. Функциональный анализ азотистых и кислородных соединений осуществляли методом потенциометрического титрования раствором хлорной кислоты в диоксане [6] и спиртовым раствором щелочи [7] соответственно.

ИК-спектры записывали на спектрометре Specord (модель М-80) в пленке из раствора хлороформа. Электронные спектры в видимой области получали на спектрофотометре "Uvikon 943". Спектры ЯМР ^{13}C и ^{14}N записывали на спектрометре "Bruker" DRX500 (36,13 МГц) в $CDCl_3$. Химические сдвиги сигналов в спектрах ^{14}N измерены относительно растворенного молекулярного азота, в спектрах ^{13}C – относительно сигнала тетраметилсилана. Хроматомасс-спектры получали на приборе "Hewlett Packard" 6890/5973. Условия анализа: колонка HP-1-MS, фаза – 100 % диметилполисилоксан, начальная температура – 100 °С, конечная температура – 310 °С, выдержка 10 мин, программирование температуры 3 °С/мин, температура испарителя 350 °С, газ-носитель – гелий.

Таблица 1. *Результаты разделения липидов*

Продукт	Выход, % мас.	Содержание, % мас.							
		$N_{общ.}$		$N_{осн.}$		$N_{сл.осн.}$	$N_{нейтр.}$		–COOH
		абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	абс.	отн.	
Липидный концентрат	100,0	0,55	100,0	0,10	100,0	не опр.	0,45	100,0	0,50
Полярные липиды	69,1	0,78	98,3	0,14	96,7	не опр.	0,64	98,3	0,70
Щелочной экстракт	18,9	0,49	16,8	отс.	–	0,49	0,49	20,5	2,20
Неэктрагируемый остаток	39,1	0,94	67,2	0,04	14,8	отс.	0,90	78,2	1,20
$N_{нейтр.}$, % = $N_{общ.}$ – $N_{осн.}$, %									

Результаты и обсуждение

Содержание общего азота в свободных липидах составляет 0,55 % мас. Результаты хроматографического разделения на силикагеле свидетельствуют, что практически все азоторганические соединения липидов (98 % отн.) являются полярными компонентами (табл. 1). С полярными липидами связано 96 % отн. основных и 98 % отн. неосновных азотистых соединений.

Водным раствором NaOH экстрагируется 20 % отн. нейтральных азотсодержащих соединений полярных липидов (табл. 1). Большая часть таких соединений (78 % отн.) переходят в неэкстрагируемый остаток. В обоих фракциях определены карбоксильные группы. Их суммарное содержание завышено. Причиной этого может быть разрушение сложноэфирных связей в условиях щелочной экстракции. Они обнаруживаются по поглощению при 1750 и 1180 $см^{-1}$ в колебательном спектре как исходных липидов, так и их полярной составляющей.

По результатам неводного потенциометрического титрования все азотистые соединения щелочного экстракта проявляют слабоосновные свойства ($N_{сл.осн.}$ = 0,51 % мас.). В смеси с диметилформамидом они титруются одним скачком (рис. 1, кривая а), который, согласно методике функционального анализа азотсодержащих компонентов [6], соответствует этому типу азотистых соединений. При добавлении в смесь хинолина на кривой проявляется дополнительный излом, соответствующий количеству внесенного сильного основания (рис. 1, кривая б). На кривой титрования полярных липидов слабые основания не дают четкого скачка, что не позволило провести их количественную оценку и определить степень извлечения в щелочной экстракт.

Результаты качественной ИК и ЯМР ^{14}N спектроскопии позволяют полагать, что в составе щелочного экстракта присутствуют амиды. В ИК-спектре проявляются полосы поглощения карбонильной (1680...1660 $см^{-1}$) и NH- (3440 $см^{-1}$) групп и колебания связи C–N (1420 $см^{-1}$) в амидах (табл. 2). В спектре ЯМР ^{14}N присутствует сигнал при 140 м.д., принадлежащий атому азота в амидах. Как следует из спектров ЯМР ^{13}C, большая часть соединений щелочного экстракта представлена насыщенными структурами. Об этом свидетельствует высокая интенсивность сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C в области сильных полей (13 м.д. и 25...34 м.д.) и отсутствие сигналов, характерных для ароматических атомов углерода (118...140 м.д.).

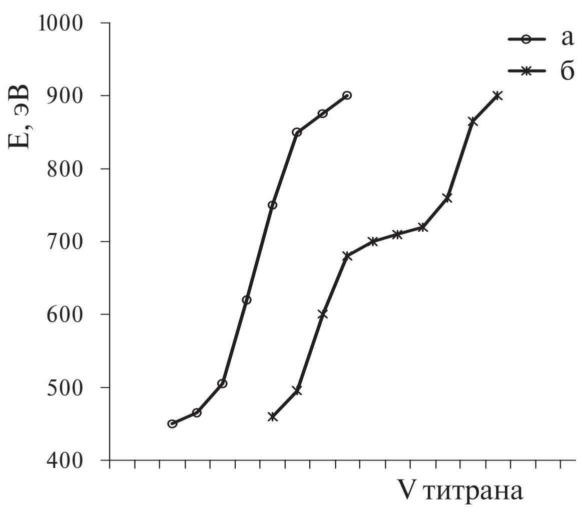


Рис. 1. *Результаты потенциометрического определения соединений азота щелочного экстракта*

Таблица 2. *ИК- и ЯМР-спектральные характеристики соединений щелочного экстракта и неэкстрагируемого остатка*

Функциональные группы	Максимум полос поглощения, $см^{-1}$	
	Щелочной экстракт	Неэкстрагируемый остаток
ИК-спектроскопия		
$–CH_2–$, $CH_3–$	2855	2887
>N–H	3440	3450
–C–N	1420	–
>C=O	1670	–
ЯМР ^{13}C-спектроскопия		
$–CH_2–$, $CH_3–$	13;29,5	13;29,5
–C–N	39,1	39,1
ЯМР ^{14}N-спектроскопия		
>N–H	140	–

Хромато-масс-спектрометрический анализ концентрата слабоосновных компонентов показал, что он является сложной смесью органических соединений. В связи с этим в составе слабых оснований наиболее достоверно установлено лишь присутствие соединений, содержащих в своей структуре фрагмент 1-метил-4 фенил-4-пиперидинкарбоновой кислоты.

В условиях захоронения осадка (водно-щелочная среда) источником таких слабых оснований могли быть гликолипиды исходного ОВ.

Основную массу нейтральные азотистых соединений неэкстрагируемого остатка составляют тетрапиррольные пигменты. Их присутствие подтверждается поглощением NH-группы пиррольного кольца (3450 $см^{-1}$) в колебательном спектре (табл. 2) и набором полос поглощения (450...700 нм) в видимой области электронного спектра остаточной фракции. При разделении остатка на пластинах Silufol в системе гексан-ацетон (8:3 по объему) удается получить несколько фракций, в которых концентрируются тетрапиррольные пигменты. По данным УФ-спектроскопии среди них преобладают производные хлорофилла, в частности – феофитин. Среди тетрапиррольных пигментов не обнаружены их комплексы с Ni, имеющие место в озерных осадках [8]. В электронных спектрах фракций отсутствуют характерные полосы при 550, 514, 395 нм, указывающие на наличие соответствующих металлокомплексов.

Заключение

Таким образом установлено, что нейтральные азотистые соединения липидов современного озерного осадка континентального типа содержат слабоосновные и нейтральные вещества. Слабые основания представлены насыщенными амидами. В их составе вероятно присутствие соединений, содержащих в своей структуре фрагмент 1-метил-4-фенил-4-пиперидинкарбоновой кислоты. Можно полагать, что такие соединения являются продуктами преобразования исходных гликолипидов.

Нейтральные вещества в липидах современного осадка представлены, главным образом, производными хлорофилла – феофетином. На стадии диагенеза образование комплексов феофетина с Ni и VO не происходит. Вероятно, эти комплексы образуются на более поздней стадии нефтеобразования – катагенезе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефти. – Новосибирск: Наука, 1983. – 238 с.
2. Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Кадычагов П.Б. Азотсодержащие основания тяжелой нефти Ван-Еганского месторождения // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – № 4. – С. 18–21.
3. Кураколова Е.А., Буркова В.Н., Михель М.В. Химическая природа липидов из осадков гипергалинного озера Карачи // Горючие сланцы. – 1988. – № 3. – С. 228–237.
4. Конторович А.Э., Сурков В.С., Трофимук А.А. и др. Западно-Сибирский бассейн. – Новосибирск: Наука, 1994. – 67 с.
5. Чумаченко М.Н., Пахомова И.Е. Новый метод одновременного определения углерода, водорода и азота с применением газовой хроматографии // Доклады АН СССР. – 1966. – Том. 170. – С. 125–127.
6. Безингер Н.Н., Гальперн Г.Д. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 141 с.
7. Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие / Под редакцией А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – С. 126–130.
8. Серебренникова О.В. Эволюция тетрапиррольных пигментов в осадочных отложениях. – Новосибирск: Наука, 1988. – 141 с.